Beitrag zur chemischen Charakteristik der Samen der Kornrade, Agrostemma Githago, im Hinblick auf die Bedeutung der Kornrade als Bestandteil der Mehlsorten des Handels.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät II. Sektion

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 25. Januar 1904

von

Karl Saenger

aus München.

München, 1904.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Beitrag zur chemischen Charakteristik der Samen der Kornrade, Agrostemma Githago, im Hinblick auf die Bedeutung der Kornrade als Bestandteil der Mehlsorten des Handels.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät II. Sektion

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 25. Januar 1904

von

Karl Saenger

aus München.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

München, 1904.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0129

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Obermedizinalrat Professor Dr. A. Hilger im Kgl. Universitätslaboratorum zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Obermedizinalrat Professor Dr. A. Hilger, unter dessen persönlicher Leitung vorliegende Arbeit entstand, für das rege Interesse und für das mir in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen, sowie für die liebenswürdige Unterstützung, welche er mir hier wie überhaupt während meiner Studienzeit stets entgegenbrachte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

J. C. Schrader[1]) ist der Entdecker des Saponins, das er zuerst 1808 in der Wurzel von Saponaria officinalis fand. Seitdem hat man eine grössere Menge desselben aus den verschiedenartigsten Pflanzen isoliert. Die Saponine, die in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich, in ihrem Verhalten gänzlich übereinstimmen, zeichnen sich sämtlich durch Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in starkem Alkohol aus, ferner durch die Fähigkeit, Metallsalze nicht zu fällen. Es ist nicht die Absicht vorliegender Arbeit, auf die Saponine im allgemeinen einzugehen und einen Beitrag zu der Frage, ob nicht alle bisher gefundenen Saponine identisch sind, — eine Meinung, die besonders von Bussy,[2]) Boley[3]) und Christophsohn[4]) vertreten ist —, zu liefern, sondern ich dehnte meine Untersuchungen speziell auf ein einziges Glied dieser Körperklasse aus und wählte hiezu das Sapotoxin von Agrostemma Githago, einer der Familie der Caryophyllaceen angehörigen Pflanze, welche als Unkraut unter dem Getreide eine allgemeine Verbreitung besitzt. Während die Kornrade im grauen Altertum — schon Hippokrates und Plinius kannten diese Pflanze — und noch mehr im Mittelalter allgemein als Geheim- und Heilmittel eine Rolle spielte, finden wir die ersten chemischen Arbeiten über sie erst im vorigen Jahrhundert; und zwar war es Rüling,[5]) der als erster die Be-

[1]) Allgemeines Journal der Chemie. Bd. 8. 1808. p. 548.
[2]) Archiv der Pharmacie. Bd. 77. 1882. 134.
[3]) Annal. chem. Pharm. Bd. 90. 1854. 211.
[4]) Dissert. Dorpat. 1874.
[5]) Annal. chem. Pharm. 1845. Bd. 56. p. 122.

standteile der eingeäscherten Pflanze quantitativ bestimmte. Im Jahre 1848 untersuchte Schulze die Kornradesamen und isolierte aus ihnen einen giftigen Körper, dem er den Namen Agrostemmin gab. Er gewann ihn durch Extrahieren der gepulverten Samen mit angesäuertem Alkohol, Neutralisieren der erhaltenen Tinktur mit Magnesiumoxyd und abermaliges Ausziehen des entstandenen Extraktes mit Alkohol. Aus der nach der Bleiacetatmethode gereinigten Lösung erhält er das Sapotoxin in gelblich weissen Kristallen. Scharling,[1]) der 1831 zuerst sich der Untersuchung der Kornradesamen gewidmet hatte, kam darauf im Jahre 1850 ausführlicher zurück und fand einen giftigen Stoff, den er mit dem Namen Githagin belehnte und nach drei Methoden gewann. Zum Unterschiede von seinem Vorgänger findet er, dass sein Körper ein amorphes Aussehen zeigte. Infolge der grossen Differenzen bei seinen Verbrennungsanalysen veröffentlichte er keine Zusammensetzung des Githagin, besonders da sein Körper noch mit anorganischen Bestandteilen, von der Darstellungsweise herrührend, verunreinigt war. Crawfurd[2]) vervollkommnete 1857 die Darstellungsmethode des Sapotoxins, wodurch allerdings seine Ausbeute bedeutend geringer wurde und nur 0,9% betrug. Dafür erhielt er auch ein vollständig aschenfreies Produkt. Er veröffentlichte auch die erste Elementaranalyse, die weiter unten bei einer allgemeinen Übersicht erwähnt ist. Bussey[3]) äusserte sich dahin, dass das von Scharling gewonnene Githagin mit dem der levantischen Seifenwurzel identisch sei, eine Meinung, der sich auch der

---

[1]) Annal. chem. Pharm. 1831. 1832 und ausführlich 1850. Bd. 74. p 351.

[2]) Pharmazeut. Vierteljahresschrift, herausgegeben von Wittstein. Bd. 6. p. 361.

[3]) Journal der Pharm. III. Serie. Vol. 19. p. 348. Archiv der Pharm. Bd. 77. 1832. p. 134.

vorerwähnte Crawfurd anschliesst. Natanson,[1]) der 1867 die Kornradesamen untersuchte, folgte im grossen und ganzen der Darstellungsmethode von Crawfurd. Er bestreitet die von Bussey und Crawfurd aufgestellte Behauptung der verschiedenen Saponinsubstanzen und führt zum Beweise seiner Ansicht verschiedene abweichende Reaktionen an. Die stark reduzierenden Eigenschaften seines Githagins, die er erwähnt, sind wohl hauptsächlich auf Rechnung einer Verunreinigung von Glykose zu setzen.

Sein Nachfolger, Christophsohn,[2]) stellte 1874 das Githagin durch Extrahieren der mit Petroleumäther entfetteten Samen mittels heissem Alkohol und Reinigen des beim Erkalten sich ausscheidenden Körpers dar. Er kommt nun wieder im Gegensatz zu seinem Vorgänger Natanson auf die von Bussey und Crawfurd behauptete Identität der Saponinsubstanzen zurück und erläutert seine Ansicht durch Verbrennungsanalysen und Spaltungswerte an der Hand von vier Drogen; und zwar wählte er dazu ausser den Kornradesamen noch die Quillaja-Rinde, die rote und die levantische Seifenwurzel. Eine sehr ausführliche Arbeit publizierte N. Kruskal,[3]) der bei interzidierter Arbeit nach zwei näher beschriebenen Methoden sein Sapotoxin darstellt und daraus den Schluss zieht, dass jeder Droge eine spezielle Saponinsubstanz zukomme. Nachdem er sich über die Reaktionen, Spaltungsanalysen und forensischen Nachweis des Kornradepulvers im Mehle des längeren verbreitet hat, widmet er den grössten Teil seiner Abhandlung den toxischen Eigenschaften des Sapotoxins an verschiedenen Organen von Wirbeltieren und Amphibien und findet durch diese Versuche, dass das Sapotoxin eine stark giftige Substanz ist, indem es das

[1]) Dissert. Petersburg. 1867.
[2]) Christophsohn. Dissert. Dorpat 1874.
[3]) Arbeiten des pharmakologischen Institut zu Dorpat. 1891. Bd. VI.

Hämoglobin im Blute auflöst. Lehmann und Mori[1]) fanden, dass beim Rösten des Kornrademehles die Saponinsubstanz sich spalte und hierdurch seine Giftigkeit verloren gehe. Als letzte mir zugängliche Arbeit kann ich diejenige von Hermann Kober[2]) anführen, der nach der Kruskal'schen Methode arbeitete. Von dem von H. Schulze[3]) dargestellten Agrostemmin erklärte er, dass es nach seinen Untersuchungen ein Gemisch von Sapotoxin und Cholïn wäre. Die hauptsächlich forensische Arbeit widmet sich in ihrer zweiten Hälfte dem Farbstoff der Kornrade und vergleicht denselben mit dem des Mutterkornes.

Wie aus diesen Literaturangaben ersichtlich, sind sowohl die Wege, womit die einzelnen Verfasser der Reindarstellung des Sapotoxins zusteuerten, als auch die Ziele, die sie bei ihren Untersuchungen erstrebten, verschieden, und führten dieselben, wie die Erfahrung bewiesen hat, zu den entgegengesetztesten Ansichten. Unser Streben ging nun vor allem dahin, das Sapotoxin vollkommen von den übrigen Bestandteilen von Agrostemma Githago zu trennen, unter welchen in erster Linie die Fette, Phytosterinester, Kohlenwasserstoffe, Farbstoffe und endlich die Kohlenhydrate, speziell Zuckerarten zu nennen sind. Zur Untersuchung nahmen wir ungefähr 50 kg Kornradesamen in Arbeit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Hofapotheker Fr. Koch in Friedrichshafen für das mühevolle Einsammeln der ganz besonders kräftig entwickelten Kornradesamen, die er uns als Geschenk übersandte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Archiv für Hygiene. Bd. 9. 1889. 257.

[3]) Archiv Pharm. II. Reihe. Bd. 55. p. 298. Bd. 56. p. 163.

[2]) Dissert. Würzburg. 1902.

Das Sapotoxin.

Darstellung des Agrostemma-Sapotoxin.

Der getrocknete Kornradesamen wurde zur Gewinnung des Agrostemmin sorgfältig ausgelesen, da derselbe meist noch Unkrautsamen von

Convolvulus arvensis
Polygonum convolvulus
Adonis aestivalis
Ervum hirsutum
Galium saccharatum
Secale cornutum etc.

enthält, dann zu einem feinen Pulver gemahlen und zunächst das Verhalten desselben gegen eine Anzahl verschiedener Lösungs- und Extraktionsmittel studiert. So galt es besonders für das fette Öl und die wachsartigen Körper ein geeignetes Lösungsmittel ausfindig zu machen.

Der zu solchen Zwecken von früheren Forschern fast ausschliesslich angewandte Äther, sowie das ebenfalls schon häufig zur Extraktion von Pflanzenteilen vorgeschlagene Tetrachlormethan erwies sich im vorliegenden Falle wohl anwendbar, doch zeigte sich nach verschiedenen Vorversuchen, dass ein ganz niedrig siedender Petroleumäther das wirksamste Lösungsmittel abgibt. Denn derselbe löst nicht nur die Fette vollkommen gut auf, sondern auch ebenso die Cholesterine und Kohlenwasserstoffe, wie er auch in der Wärme die Ester aufnimmt. Für eine erfolgreiche Benutzung des Petroleumäthers zu diesen Zwecken schreibt schon G. Dragendorff[1]) als Grundbedingung vor, dass nur die niedrig siedenden Anteile desselben zur Anwendung kommen sollen.

[1]) Annal. von Pflanzen und Pflanzenteilen 1882. p. 7.

Da für die Verarbeitung grössere Mengen Kornradesamen in Angriff genommen werden mussten, um eine entsprechende Ausbeute zu erzielen, so erschien die Extraktion im Soxhlet-Apparat wegen des beschränkten Fassungsvermögen desselben zu zeitraubend. Die Anwendung des Drechsel'schen Extraktions-Apparates erwies sich aber ebenfalls nicht als ratsam, da die durch die Zerkleinerung der Samen entstehenden, pulverförmigen Anteile desselben leicht die unteren Teile des Apparates verstopfen und den überstehenden Petroleumäther am rechtzeitigen Abfliessen verhindern. Auch ist es erfahrungsgemäss wünschenswert, dass die Extraktionsflüssigkeit längere Zeit mit den Pflanzenteilen in Berührung bleibt, was im Drechsel'schen Apparate im ausgiebigen Masse nur durch längeres, fortgesetztes Ausziehen erreicht wird. Da nun andere geeignete Extraktionsapparate, um die Arbeit im grösseren Masstabe vornehmen zu können, nicht zur Verfügung standen, hatte die Firma E. Merk in Darmstadt die Liebenswürdigkeit, die Darstellung der Rohmaterialien, welche für die im folgenden mitgeteilten Versuche benutzt wurden, nach meiner anschliessend beschriebenen Methode zu übernehmen und die Extraktion der Samen mit Petroleumäther und 95% Alkohol im grossen durchzuführen.

Die Kornradesamen wurden mit Petroleumäther bis zur Erschöpfung extrahiert und letzterer hierauf abdestilliert. Der erhaltene Extrakt enthielt ausser den fetten Ölen und Wachsarten die Cholesterine und Kohlenwasserstoffe. Hierauf wurde die Extraktion des Rückstandes mit 95% Alkohol vorgenommen und eingeengt; der Trockenrückstand wurde vorläufig bei Seite gestellt und wird über die Verarbeitung desselben weiter unten berichtet. Da die Vorversuche festgestellt hatten, dass Sapotoxin in Äther völlig unlöslich ist, so goss ich den von E. Merk erhaltenen alkoholischen Auszug, nachdem derselbe bis zur annähernden Syrupdicke eingedampft

war, unter stetem Umrühren in viel Äther, der mit metallischem Natrium vollkommen entwässert war, ein. Dabei scheidet sich das Sapotoxin in weissen Flocken als voluminöser Niederschlag ab. Der Hauptgewinn dieser Methode liegt darin, dass es auf diese Weise erreicht wird, eine völlige Trennung des Sapotoxin von den übrigen Extraktivstoffen, insbesondere den Pflanzensäuren, zu erzielen. Eine mehrfache Wiederholung dieser Operation sichert den Gewinn einer vollkommen reinen Substanz, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Ätheralkohol im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure völlig getrocknet wurde. Es ist hierbei zu bemerken, dass das Sapotoxin die letzten Reste des Wassers nur schwierig abgibt; weshalb es sich empfiehlt, die Substanz einen längeren Zeitraum hindurch, etwa zwei Monate, im Exsiccator aufzubewahren.

Das erhaltene Sapotoxin besass ein blendend weisses Aussehen, war stark hykroskopisch und ging bei längerem Liegen an der Luft in einen braunen Körper über. Das Pulver stäubte, war geruchlos, schmeckte kratzend süsslich und erregte beim Eindringen in die Atmungsorgane Niesen und Husten. Der Körper war amorph und konnte aus keinem Lösungsmittel kristallinisch erhalten werden. Reaktion war neutral. Auf dem Platinblech blähte es sich stark auf unter Entwicklung eines eigenartig riechenden Dampfes und verbrannte ohne bleibenden Rückstand. Ausserdem erwies es sich als völlig stickstoffrei, womit die Mitteilung von H. Schultze[1]) berichtigt wird. Derselbe Forscher fand auch, um dieses zu erwähnen, dass das Agrostemmin aus seiner Lösung in Kristallen zurückbleiben soll, eine Beobachtung, die sich nur auf eine unvollkommene Darstellung des von ihm erhaltenen Produktes zurückführen lässt. Eine Schmelz-

[1]) Archiv der Pharmacie. 1848. 55. 298. 56. 163.

punktbestimmung auszuführen, war nicht möglich, weil das Sapotoxin bei 200° unter Bräunung sich zersetzte. Im Wasser löst sich das Sapotoxin leicht, die Lösung schäumt stark auf nach Art der Seife, besitzt schwach gelbliche Farbe und zersetzt sich bei längerem Stehen an der Luft. In heissem, absolutem Alkohol leichter löslich als in kaltem, ist es dagegen in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzin vollständig unlöslich. Dagegen bewirken Methyl- und Amylalkohol vollständige Lösungen. Aus wässeriger Lösung lässt es sich durch Dilayse zur Abscheidung bringen und bleibt in colloidalem Zustande im Dialysator zurück, in welchem es unlösliche Stoffe, wie z. B. Bleisulfid längere Zeit in der Schwebe erhält. Durch Filtration diese fein verteilten Substanzen zurückzuhalten, gelingt nicht, erst ein Zusatz von Alkohol hebt die erwähnte Eigenschaft des gelösten Sapotoxin auf und bewerkstelligt eine vollkommene Scheidung von der colloidalen Lösung. Im Spektrum stellt sich ein Absorptionsband in der Nähe der E-Linie ein, wie auch schon Prasche[1]) festgestellt hat. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Sapotoxin zuerst mit gelber Farbe auf und geht dann über orange in pupurrot über. Längeres Einwirken ruft Verkohlung hervor. Ammoniak löst mit zitronengelber Farbe, welche auf Zusatz von Säuren bei der Neutralisation verschwindet. Barytwasser fällt flockigen, weissen Niederschlag, der sich im Überschuss nicht wieder löst, wohl aber nach Zusatz von Säuren. Eisenchlorid ruft eine braunrote Färbung hervor, deren Intensität sich in der Wärme steigert. Während Silbernitrat in der Kälte nur eine Rotfärbung hervorruft, treten beim Erwärmen bei Anwesenheit einiger Tropfen Ammoniak Reduktionserscheinungen auf. Neutrales Bleiacetat ruft keine Fällung hervor, während basisches, wie ja alle Basen, einen Niederschlag von gelben

[1]) Spektroskopische Untersuchungen von O. Prasche. Pharm. Zeitg. für Russland. 1891. 113.

Flocken erzeugt. Konzentrierte, wie rauchende Salpetersäure nehmen das Sapotoxin mit gelbroter Farbe auf, beim Eindampfen hinterblieb eine braune Masse. Kaliumpermanganat wurde in saurer Lösung farblos, beim Stehen scheiden sich aus der klaren Lösung weisse Flocken ab. In alkalischer Lösung trat unter Abscheidung von hydratischem Mangansuperoxyd Zersetzung ein. Bromwasser fällte aus der wässerigen Sapotoxinlösung ein gelbbraunes Reaktionsprodukt von wechselnder Zusammensetzung, weshalb von einer Isolierung desselben Abstand genommen werden musste. Chlorwasser rief einen ähnlichen Niederschlag hervor, nur dass derselbe mehr einen Stich ins gebliche zeigte. Bei Erwärmung einer 1% wässerigen Sapotoxinlösung mit Fehling'scher Lösung trat Abscheidung von rotem Kupferoxydul ein; ebenso wurde Sacchse-Reagenz unter denselben Verhältnissen zu metallischem Quecksilber reduziert. Verdünnte Säuren, selbst organische Säuren, wie Oxalsäure, führen eine vollständige Hydrolyse des Agrostemmin herbei. Die allgemein gebrauchten Alkaloidreagenzien, z. B. Kaliumwismutjodid, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Gerbsäure u. s. w. bewirkten eine Trübung, respektive Fällung.

Die Elementaranalyse der Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,2558 g angewandte Substanz lieferten: 0,486 g CO^2 und 0,167 g H^2O, entsprechend: 51,82% C und 7,30% H.

II. 0,3352 g Substanz ergaben ferner: 0,639 g CO^2 und 0,217 g H^2O, entsprechend: 51,99% C und 7,26% H.

Die Formel: $C_{17}H_{28}O_{10}$ verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,02%	C = 51,82% 51,99%
H = 7,19%	H = 7,30% 7,26%
O = 40,79%	O = 40,88% 40,75%

Diese Formel unterscheidet sich von der früherer Forscher besonders durch ihren geringen Sauerstoffgehalt. Zum Vergleiche seien hier die betreffenden Analysen angeführt:

Crawfurd[1])	Natanson[2])	Christophson[3])	Kruskal[4])
C = 50,72%	C = 49,85%	C = 54,45%	C = 49,98%
H = 7,44%	H = 7,40%	H = 8,36%	H = 7,02%
O = 42,84%	O = 43,75%	O = 37,19%	O = 43,00%

Da sich beim Kochen des Sapotoxin mit Säuren und Alkali Ameisensäure bildete, welche durch ihr starkes Reduktionsvermögen und ihren charakteristischen Geruch leicht zu erkennen war, so lag die Vermutung nahe, dass im Sapotoxin Methoxylgruppen vorhanden sind. Um in dem Punkte klar zu entscheiden, wurde die Zeisel'sche[5]) Methode zur Anwendung gebracht. Hiebei gaben:

I. 0,4366 g Sapotoxin = 0,2608 g Jodsilber = 0,03442 g Methoxyl (= 7,88 %), welche Menge einer Methoxylgruppe entspricht.

II. 0,3128 g Substanz = 0,1852 g Jodsilber = 0,02445 g Methoxyl = 7,81 % der Verbindung.

Oxydations-Versuche mit dem Sapotoxin.

Alle Versuche, durch Oxydation eine Spaltung des Sapotoxinsmolekül zu bewirken und dadurch einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen, hatten nur geringen Erfolg. Trägt man Arsensäure in eine wässerige, auf mittlere Temperatur erwärmte Sapotoxinlösung ein, so färbt sich die Lösung hellgelb, dunkelt nach und nimmt schliesslich braune Farbe an. Selbst bei längerem Kochen geht die Oxydation nicht weiter,

---

[1]) Chemisches Zentralblatt. 157. p. 604.
[2]) Dissertation Petersburg. 1867.
[3]) Dissertation Dorpat. 1874.
[4]) Arbeiten des pharmac. Institutes zu Dorpat. VI. 1891.
[5]) Monatshefte für Chemie. 85. p. 689.

wie mehrfache Ausschüttelungen mit Äther bewiesen, die niemals einen mit Eisenchlorid reagierenden Körper enthielten.

Ferner wurde ein energisches Oxydationsmittel wie Chromsäure in Anwendung gebracht, wobei deutlich die Entwicklung von Sauerstoff zu beobachten war. Beim Kochen wurde sämtliches Bichromat mit grüner Farbe reduziert, während sogleich schwache Ausscheidungen von weissen Flocken eintraten. Die Oxydation des Sapotoxin in essigsaurer Lösung mittels Bleisuperoxyd bewirkte keine tiefer gehenden Resultate. Kaliumpermanganat in saurer wie alkalischer Lösung rief vollständige Zerstörung des Sapotoxinmolekül unter Entfärbung und Abscheidung heller Flocken hervor. Gewöhnliches Wasserstoffsuperoxyd war ohne Einfluss. Erst eine 30%ige Lösung desselben wirkte beim Versetzen mit Kalilauge nach einiger Zeit unter lebhafter Stauerstoffentwicklung auf den Körper ein, wobei die erst hellgelb gefärbte Lösung vollkommen klar wurde. Nach Beendigung der Reaktion gab die Lösung mit Bleiacetat einen weisslichgelben Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt, eine helle Flüssigkeit hinterliess, aus der beim Eindampfen ein amorpher, weisser Körper mit einem Stich ins gelbliche hinterblieb.

Dieser zeigte keine Reaktion des ursprünglichen Sapotoxin mehr. Beim Stehen an der Luft färbt sich die wässerige Sapotoxinlösung gelb bis braun; Gegenwart von Ammoniak befördert die Oxydation, welch letztere Erscheinung in der Glycosidnatur des Sapotoxin seine Erklärung findet. Durch Zink und Schwefelsäure lässt sich diese gelbe Lösung wieder entfärben, d. h. reduzieren. Wie bereits beobachtet wurde, färbt sich eine wässerige Lösung des Sapotoxin mit Salpetersäure ziemlich rasch gelb. Einige Gramm des Sapotoxin wurden mit konzentrierter Salpetersäure, die mit einigen Tropfen rauchender Säure versetzt waren, übergossen und das Reaktionsgemisch zwölf Stunden bei Seite gestellt. Nach

Verdampfen der erhaltenen dunkelgelben Flüssigkeit auf dem Wasserbade, Lösen des Rückstandes in Wasser, resultierte eine klare Flüssigkeit von bitterem Geschmacke und stark gelber Farbe, die mit Cyankalilösung die charakteristische Rotfärbung zeigte.

Einwirkung von schmelzenden Kali auf das Sapotoxin.

Eine wässerige konzentrierte Kaliumhydroxydlösung wurde im Silbertiegel erhitzt und einige Gramm Sapotoxin eingetragen. Unter heftigem Schäumen färbt sich die Masse ziemlich rasch braun und nimmt vorübergehend eine gelbe Farbe an. Die erkaltete Schmelze lieferte mit Wasser eine klare, braune Lösung; letztere wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Dabei geht ein gelber Körper in den Äther über, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbbraune Masse. Löst man eine kleine Menge der Ausätherung in Wasser und setzt stark verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, so tritt Grünfärbung ein, die durch Ammoniak in Violett übergeht.

Ausserdem konnte in mehreren Ausätherungen, die durch kürzeres oder längeres Verschmelzen des Sapotoxin mit Ätzkali erhalten, die Reaktion auf Protocatechusäure (mit Eisenchlorid grün, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung blau, dann rot werdend) beobachtet werden. Es lässt sich diese Erscheinung durch Umwandlung der Protocatechusäure in Brenzcatechin beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd befriedigend erklären. Zur näheren Charakterisierung des erhaltenen Dioxyphenols wurde dieser Versuch in grösserem Masstabe ausgeführt. Um den, in der durch Ausäthern erhaltenen braunen Masse eingeschlossenen Eisenchloridlösung grünfärbenden Körper zu gewinnen, wurde die Ausätherung nach dem Verdunsten des Äthers mit Wasser aufgenommen, und mit Tierkohle entfärbt. Die wässerige Lösung wurde mit Bleiacetat versetzt; wodurch

ein weisser Niederschlag entstand. Nach Abfiltrieren des letzteren und Verteilen in Alkohol wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Vom ausgeschiedenen Schwefelblei wurde abfiltriert, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben, und die alkoholische Lösung eingedampft. Es hinterblieb ein weisser Rückstand, der mit Eisenchloridlösung die grüne Färbung besonders intensiv zeigte, und auf Zusatz von Ammoniak rot wurde. Ausserdem gelang es durch Sublimation des Rückstandes in einem kleinen Reagenzrohr kurze, weisse Kristalle zu erhalten, die unter dem Mikroskop rhombische Prismen bildeten. Durch diese Reaktion sowohl, wie durch das schwerlösliche Bleisalz, war die Gegenwart des Brenzcatechin ausser Zweifel gestellt. Die erhaltenen Kristalle zeigten im Wasser gelöst, gegen Silbernitratlösung stark reduzierende Eigenschaften.

Desgleichen wurde der Rückstand der ursprünglichen Ausätherungsflüssigkeit in einen Fraktionskolben gebracht und mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das wässerige Destillat gab mit Eisenchloridlösung eine vorübergehende rote Färbung, was die Anwesenheit von Essigsäure vermuten liess. Deshalb wurde die wässerige Lösung unter Zusatz von Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaktion zur Trockne verdampft. Das erhaltene Natronsalz gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure den charakteristischen Geruch der Propionsäure. Ausserdem trat beim Erhitzen desselben mit etwas Kaliumhydroxyd und arseniger Säure im Probierrohr der penetrante Geruch nach Kakodyl auf. Eine Reaktion, welche zur Erkennung der Essigsäure führte.

Spaltung des Sapotoxin.

Dextrose.

Da die wässerige Sapotoxinlösung beim Vorversuche eine Reduktion der Fehling'schen Lösung ergab, so wurde zur

quantitativen Bestimmung des Zuckers das nach beschriebener Methode gewonnene Sapotoxin hydrolysiert. Es hatte sich erwiesen, dass eine 1% Säurelösung — sowohl Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure verhielten sich analog — die Hydrolyse am vollständigsten bewerkstelligte. Zur Ausführung wurden 1,024 g Substanz mit 200 ccm 1% Schwefelsäure im Rundkolben am Rückflusskühler zwei Stunden in Dampf eingesenkt, erhitzt. Hierbei trat eine Zersetzung des Sapotoxin ein und unter schwacher Braunfärbung schieden sich Flocken des Sapogenin ab. Nach Abfiltrieren derselben wurde die Lösung mit frisch gefälltem Baryumcarbonat neutralisiert, von demselben abfiltriert, mit Tierkohle entfärbt und nachdem letztere durch ein Asbestfilter entfernt und gut ausgewaschen, eingeengt und hierin der Reduktionswert für Fehling'sche Lösung nach Allihns-Methode bestimmt und die gefundene Kupfermenge auf Traubenzucker umgerechnet.

Es wurden gefunden:

1,024 g Sapotoxin = 0,4292 g Kupfer, entsprechend: 48,66% Dextrose, ebenso wurde bei der Reduktion nach Sacchse: 18,0 ccm verbraucht, entsprechend: 0,5952 g Dextrose oder 48,23%.

Zur Reindarstellung des Zuckers wurden mehrere Gramm des Sapotoxin mit 1% Schwefelsäure ungefähr zwei Stunden lang erhitzt und nach Abfiltrieren des Sapogenin mit Baryumcarbonat in der Siedehitze von Schwefelsäure befreit. Nach dem Abfiltrieren wurde die Zuckerlösung im Vacuum eingeengt und mit 2 g salzsauren Phenylhydrazin, 3 g Natriumacetat und 20 g Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure erwärmt. Hierbei scheidet sich allmählich die schwerlösliche Hydrazinverbindung in zitronengelben Flocken ab, die nach dem Auswaschen auf dem Tonteller getrocknet wurden. Nun wurde die Verbindung von neuem im Alkohol gelöst und zur Kristallisation

beiseite gestellt. Nach einiger Zeit liessen sich gelbe kleine Nadeln von Glucosazon, dessen Schmelzpunkt bei 205° lag, zur Abscheidung bringen.

Ganz reines Glucosazon besitzt nach C. Fischer einen Schmelzpunkt von 204°. Hiemit ist der Beweis geliefert, dass das Sapotoxin bei der Hydrolyse Traubenzucker abspaltet.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Sapotoxin durchgreifend gespalten. Dasselbe wurde dadurch nachgewiesen, dass man bei der Hydrolyse den Kühler mit einer Glasröhre verband, welch letztere in eine ammoniakalische Baryumchloridlösung tauchte. Es trat bei der Reaktion eine sichtbare Trübung der Vorlage ein, die jedoch ihrer verhältnismässig geringen Mengen wegen keine quantitative Analyse gestattete. Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass vorher die kohlensäurehaltige Luft durch Durchsaugen durch Kalilauge aus dem Apparate von der Kohlensäure befreit wurde. Zuerst hat Christophsohn[1]) eine Spaltung des Agrostemmasapotoxin ausgeführt und dabei etwa 63,60% Zucker erhalten, den er als Traubenzucker anspricht; dann hat sich Kruskal[2]) dieser Aufgabe gewidmet und 66,81% Zucker gefunden, die er in Glucose und Galaktose zerlegte. Die Gründe, die ihn bewogen, zwei Zucker anzunehmen, erwähnt er nicht, sondern er bemerkt nur, dass es ihm, da er die beiden Zucker nicht zu trennen vermochte, nicht möglich wäre, Identitätsreaktionen anzustellen. Nun unterscheiden sich diese beiden Zuckerarten besonders dadurch, dass Dextrose beim Behandeln mit Salpetersäure Zuckersäure liefert, die sich in Form eines schwer löslichen sauren Kaliumsalzes abscheiden lässt, während Galaktose unter gleichen Bedingungen in die schwerlösliche Schleimsäure übergeht. Bei meinen Ver-

[1]) Dissert. Dorpat. 1874.
[2]) Dissert. Dorpat. 1891.

suchen erhielt ich stets nur Zuckersäure, weshalb wir zu der Überzeugung gelangt sind, dass das Sapotoxin bei der Hydrolyse nur einen Zucker und zwar Dextrose abspaltet. Ebenso machte ich auch von der von Herrn Obermedizinalrat Professor Dr. Hilger und S. Rothenfuser[1]) ausfindig gemachten und durch zahlreiche Versuche erprobten Methode, die Zuckerarten durch ihre β-Naphtylhydrazine zu trennen, Gebrauch. Diese Scheidung beruht hauptsächlich auf der fraktionierten Kristallisation der entsprechenden Osazone. Doch auch dieser Versuch lieferte stets nur Glucosazone vom Schmelzpunkt 206°. Im weiteren dehnte ich meine Aufmerksamkeit auf die Gegenwart etwaiger Pentosen aus, welche bekanntlich durch die Furfurolreaktion angezeigt wird. Da jedoch keine Spur von Rotfärbung eintrat, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass der vorliegende Zucker eine Dextrose ist. Ich hatte bei der Durchführung dieses Prozesses einen kräftigen Wasserdampfstrom durch den Reaktionskolben streichen lassen, um flüchtige Bestandteile mit den letzten Spuren etwaigen vorhandenen Furfurols überzutreiben. Dieses wässerige neutrale Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, letzterer zur Verdunstung in einer Kristallschale beiseite gestellt. Die erhaltenen prächtigen lichtempfindlichen Kristallnadeln hatten ein weisses Aussehen, lösten sich in Alkohol und zeigten einen Schmelzpunkt von 105°. Durch Fällung und Bleiacetat entstand das charakteristische Bleisalz; Eisenchloridlösung gab eine schöne Grünfärbung, die durch Ammoniak in Violett überging.

(Reaktion der o. Dioxyverbindungen).

---

[1]) Bericht d. deutschen chem. Ges. 1902. II. 1841. IV. 4444.

Das Sapogenin.

Wie schon vorher erwähnt, spaltet sich das Sapotoxin, als echter Glycosid, beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen Körper, der den Namen Sapogenin in der Literatur erhalten hat. Wenn zwar schon Natanson[1]) und Crawfurd[2]) angegeben haben, dass sich beim Kochen einer Githaginlösung mit verdünnten Säuren ein voluminöser Körper ausscheidet, so haben sie demselben doch keine grössere Aufmerksamkeit geschenkt und war es erst Christophsohn,[3]) der dieser Frage näher trat. Derselbe führte die Spaltung in der Weise aus, dass er eine 1% Sapotoxinlösung mit 3% Salzsäure eine Stunde lang erhitzte. Sein Nachfolger N. Kruskal[4]) löste sein Agrostemmasapotoxin in Wasser, gab 2% Salzsäure hinzu, und erhitzte die im Glasrohre eingeschlossene Mischung 3—4 Stunden im Kanonenofen bei einer Temperatur von ungefähr 150°. Den sich bildenden gelatinösen Körper filtrierte er ab und trocknete ihn. Das erhaltene Sapogenin beschreibt er als eine bräunliche Masse, die durch wiederholtes Lösen rein erhalten werden kann. Aus der alkokolischen Lösung scheidet es sich bei langsamer Verdunstung in kristallinischer Struktur aus, jedoch war es ihm nicht möglich, aus der Lösung in Äther, Methylalkohol, Essigäther Kristalle zu erhalten.

Trotzdem Kruskal bemerkt, dass bei der Ausführung der Spaltung des Sapotoxin mit Schwefelsäure dasselbe Endergebnis entstände, wie bei der von ihm meistens angewandten mit Salzsäure, bin ich doch zu der Überzeugung gekommen, dass die längere Einwirkung von Salzsäure in

[1]) Dissertation Petersburg. 1867.
[2]) Chem. Centralblatt. 1857. p. 604.
[3]) Dissertation Dorpat. 1874.
[4]) Arbeiten aus dem pharmac. Institut zu Dorpat. 1891.

der Wärme nicht ohne Einfluss auf das Sapotoxin und seine Spaltungsprodukte ist, indem immerhin die Möglichkeit vorliegt, dass der Zucker in Lävulinsäure übergeht. Ich erwärmte daher eine 1% wässerige Sapotoxinlösung mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure und kochte das Gemisch 2 Stunden am Rückflusskühler. Im Verlaufe der Operation trübte sich die ursprünglich klare Lösung unter Abscheidung bräunlicher voluminöser Flocken, die durch Asbest abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet wurden. Es resultierte eine gelbliche Substanz. Das gewonnene Sapogenin löste sich mit hellgelber Farbe in Alkohol; bei längerem Stehen dieser alkoholischen Lösung im luftverdünnten Raum scheiden sich weisse, drusenförmige Kristalle ab, die sich an der Luft bräunen.

Das Sapogenin löst sich leicht in Alkali und Ammoniak. Der Schmelzpunkt lag bei 232°.

Die Elementaranalyse der Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0,1176 g Substanz ergaben 0,303 g CO^2 und 0,1224 g H^2O; entsprechend: 0,0826 g C und 0,0136 g H = 70,27% C, 11,65% H, 18,08% O.

II. 0,2136 g Substanz ergaben: 0,5488 g CO^2 und 0,2214 g H^2O = 70,07% C, 11,59% H.

Die Formel: $C_5 H_{10} O$ verlangt:

C = 69,70%
H = 11,71%
O = 18,59%

Da aus der Analyse allein nicht ersichtlich ist, ob dem Sapogenin die Formel: $C_5 H_{10} O$ zukommt, oder ein Multiplum derselben, so wurde, um die wahre Molekulargrösse des Spaltungsproduktes zu ermitteln, eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Methode durch Be-

stimmung der Siedepunktserhöhung, welche eine abgewogene Substanzmenge in dem betreffenden Lösungsmittel verursacht, ausgeführt. Da die Verbindung sich in Aceton löst, so wurde dieses als Lösungsmittel gewählt. In 13,682 g Aceton bewirkte 0,172 g Sapogenin eine Siedepunktserhöhung von 0,0125°, darauf 0,154 g Substanz eine solche von 0,0112°, also zusammen: 0,326 g eine Siedepunktserhöhung von 0,0237°. Die Konstante für Aceton beträgt: 17,10°. Es ist

$$M = \frac{\Sigma \cdot 100 \cdot P}{L\ (T_1 - T_0)}$$

wobei: P das Gewicht der angewandten Substanz. L das des Lösungsmittel, Σ die Konstante desselben und $(T_1 - T_0)$ die Siedepunktserhöhung ist.

Setzt man die Werte ein, so erhält man:

$$M = \frac{17{,}1 \times 100 \times 0{,}326}{13{,}682 \times 0{,}0237} = 172{,}2$$

Wenn die Verbindung das Molekulargewicht 172 besitzen soll, so müssen wir die obige Formel verdoppeln.

Es entsteht also die Formel: $(C_5\ H_{10}O)_2$.

Dass dieselbe der wahren Molekulargrösse entspricht, konnte auch aus den weiter unten beschriebenen Derivaten ersehen werden.

Acetylierung des Sapogenin.

Zur Bestimmung der Hydroxylgruppen im Sapogenin wurde zu einer Acetylierung geschritten. Zunächst wurde die Acetylierung in der Weise bewerkstelligt, dass das Sapogenin mit etwa der zehnfachen Menge gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Eisessig unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Beim Eingiessen der heissen Lösung in viel Wasser entstand eine milchige Flüssigkeit, aus der sich das Acetylprodukt beim Aussalzen mit Kochsalz in weissen Flocken

abschied. Es zeigte sich jedoch bei der Bestimmung der Acetylgruppen, dass nach dieser Methode nur eine unvollständige Acetylierung eingetreten war. Es wurden deshalb Versuche mit Acetylchlorid angestellt, welches jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur so heftig einwirkt, dass die Mischung in Sieden gerät, wobei teilweise sogar eine Verkohlung eintritt.

Zum besten Resultate führte mich die Acetylierung nach Einhorn:

Man löste das Sapogenin in Pyridin, stellte die Lösung in eine Kältemischung und liess aus einem Scheidetrichter langsam und unter beständigem Umrühren Acetylchlorid eintropfen, wobei besonders darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht über Null Grad steigt. Das Reaktionsgemisch wurde zwölf Stunden bei Seite gestellt, und unter Umrühren in viel Wasser eingegossen, um es von dem nebenher entstandenen Pyridinacetat zu trennen. Durch Zusatz von reinem Kochsalz scheidet sich das Acetylderivat in weissen Flocken ab. Zur Reinigung löst man den Körper in Eisessig und fällt das Filtrat wieder mit Kochsalz. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und über Phosphorsäureanhydrid im evacuierten Exsiccator getrocknet. Die so erhaltene Acetylverbindung ist eine schneeweisse amorphe Substanz, welche aus keinem Lösungsmittel kristallinisch erhalten werden konnte. Beim Erhitzen trat Bräunung und Zersetzung ein, weshalb von einer Bestimmung des Schmelzpunktes abgesehen werden musste. Sie löste sich bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessig, Essigäther, Essigsäureanhydrid und Aceton. In kaltem Alkohol war sie schwerer löslich wie in heissem; in Benzol, Chloroform, Xylol und Toluol unlöslich. Die Lösung in Eisessig nimmt reichliche Mengen von Brom auf. Beim Einschütten dieser Mischung in Wasser fiel ein gelbliches

Additionsprodukt von wechselnder Zusammensetzung aus. In verdünnter Kalilauge löste es sich mit gelber Farbe unter Zersetzung.

Die Elementaranalyse der Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,1282 g Substanz lieferten: 0,3066 g CO^2 und 0,110 g H^2O; entsprechend: = 65,23 % C, 9,60 % H, 25,25 % O.

II. 0,1834 g Substanz lieferten: 0,4392 g CO^2 und 0,156 g H^2O; entsprechend: = 65,33 % C, 9,51 % H, 25,15 % O.

Diese Werte würden einer Diacetylverbindung von der Formel: $C_{14}H_{24}O_4$ entsprechen, die

C = 65,59 %
H = 9,44 %
O = 24,97 % verlangen würde.

Essigsäurebestimmung:

Zur direkten Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0,2116 g Substanz im Fraktionskolben mit konzentrierter Kalilauge verseift, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Phosphorsäure angesäuert. Der Fraktionskolben war durch Gummistopfen, die ein Aufsaugen der Essigsäure verhindern, mit einem absteigenden Kühler verbunden und an letzterem ein Vorstoss angeschlossen, der in destilliertes Wasser tauchte. Es wurde nun vorsichtig zum Sieden erhitzt und die Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser aufgenommen und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit neutrale Reaktion zeigte. Das Destillat wurde alsdann am Rückflusskühler auf 75° erhitzt, und um die Kohlensäure auszutreiben, rasch abgekühlt und mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge titriert. Es wurden 16,3 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge verbraucht, entsprechend: 33,08 % Acetyl. Ferner verbrauchten: 0,1432 g Substanz 11,1 cm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, entsprechend: 33,03 % Acetyl.

Die Elementaranalyse hatte ergeben im Mittel:

C = 65,30 %
H = 9,50 %
O = 25,20 %.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel für die Acetylverbindung berechnen:

$$\frac{33{,}3}{x} = \frac{CH^3CO}{C^2}; \quad x = \frac{33{,}3 \times 24}{43} = 18{,}59\,\%\ \text{C}.$$

$$\frac{33{,}3}{y} = \frac{CH^3CO}{H^3}; \quad y = \frac{33{,}3 \times 3}{43} = 2{,}341\,\%\ \text{H}.$$

$$\frac{33{,}3}{z} = \frac{CH^3CO}{O}; \quad z = \frac{33{,}3 \times 16}{43} = 12{,}39\,\%\ \text{O}.$$

Die 33,3 % Acetyl enthalten also:

C = 18,59 %
H = 2,341 %
O = 12,39 %.

Mithin bleiben für die übrigen Atomgruppen:

65,30	9,50	25,20
— 18,59	— 2,341	— 12,39
46,71 % C	7,159 % H	12,81 % O.

Also ist:

46,71 % C : 12 = 3,892 : 0,774 = 5,02 × 2 = 10,04
7,159 % H : 1 = 7,159 : 0,774 = 9,25 × 2 = 18,50
12,81 % O : 16 = 0,80 : 0,774 = 1,03 × 2 = 2,06
18,59 % C : 12 = 1,549 : 0,774 = 2,00 × 2 = 4,00
2,341 % H : 1 = 2,341 : 0,774 = 3,02 × 2 = 6,04
12,39 % O : 16 = 0,774 : 0,774 = 1 × 2 = 2

Daher ist die Molekularformel: $C_{10}H_{18}O_2\ (CH^3CO)^2$.

In der Acetylverbindung ist so ein weiterer Beweis geliefert, dass dem Sapogenin die doppelte Formel $C_5H_{10}O$, also $C_{10}H_{20}O_2$ zukommt.

Aus der Acetylverbindung durch Regeneration das ursprüngliche Sapogenin wieder zu gewinnen, war leider unmöglich, da das erhaltene Produkt in seiner Zusammensetzung einen anderen Prozentgehalt zeigte.

Benzoylierung des Sapogenin.

Es lag die Annahme nahe, dass sich das Sapogenin gegen Benzoylchlorid ebenso verhalten würde wie gegen Acetylchlorid. Der Versuch bestätigte diese Vermutung. Das Sapogenin wurde mit Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid versetzt; nach 24 Stunden Stehen in Wasser eingeschüttet.

Es scheidet sich das Benzoat in weisslichen Flocken ab, deren Menge durch Aussalzen erhöht wurde. Zur Entfernung der hiebei entstehenden, freien Benzoësäure wurde der Niederschlag abfiltriert, in Wasser fein verteilt und solange mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliess; sodann wurde der Körper abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, in Aceton gelöst und eine Stunde am Rückflusskühler mit frisch ausgeglühter Tierkohle gekocht. Das Filtrat lässt beim Versetzen mit Wasser das Benzoat in weissen Flocken fallen, welche sich auf Zusatz von etwas Chlornatrium zu Boden setzen. Dieser weisse Niederschlag wird abfiltriert, bis zur Entfernung des Kochsalzes ausgewaschen und bei 100° getrocknet über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt. Das so erhaltene Benzoat ist ein weissgefärbtes, stark stäubendes, hykroskopisches Pulver. Die Verbindung löst sich in Eisessig, schwer in Äther und Alkohol; konzentrierte Kaliumhydroxydlösung löst sie beim Erwärmen unter Zersetzung.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1684 g Substanz lieferten: 0,4694 g CO^2 und 0,114 g H^2O; entsprechend: 76,02% C, 7,58% H, 16,40% O.

II. 0,1408 g Substanz lieferten: 0,392 g CO^2 und 0,0962 g H^2O; entsprechend: 75,93% C, 7,64% H, 16,43% O.

Die Verbindung $C_{24}H_{28}O_4$ verlangt:

$C = 75{,}75\%$
$H = 7{,}42\%$
$O = 16{,}83\%$.

Nehmen wir an, dass analog der Acetylverbindung zwei Hydroxylgruppen durch den Benzoylrest C_6H_5CO ersetzt sind, so käme dem erhaltenen Benzoate die Formel $C_{10}H_{18}O_2(C_6H_5CO)_2$ zu.

Der Farbstoff.

Über den Farbstoff von Agrostemma Githago hat zuletzt Hermann Kober[1]) gearbeitet. Er stellte aus der Kornrade zwei Farbstoffe A und B dar, von denen er ersteren auf folgende Weise gewann: Er liess die Kornraden zur Gewinnung der äusseren Samenhülsen schroten und zur Trennung von den anhaftenden Stärke- und Mehlpartikelchen mit Wasser kochen und schlämmen. Die nachher getrockneten, möglichst von allen übrigen Bestandteilen befreiten Hülsen wurden zweimal mit 96% Alkohol ausgekocht und abgepresst. Die filtrierten Alkoholauszüge hinterliessen bei der Destillation eine grünlich-gelbgefärbte, harzige Masse, die auch nach Zusatz von Salzsäure nicht rot wurde. Der Farbstoff scheint auch in den Kornraden, wie im Mutterkorn, an Kalk gebunden zu sein, aus welchem er durch eine beliebige Säure erst frei gemacht werden muss. Jetzt erst beginnt die eigentliche Extraktion des Farbstoffes. Die Hülsen kochte er nunmehr bei aufgesetztem Rückflusskühler mit 90% Alkohol, dem 5% Salzsäure zugefügt waren. Nach ungefähr zwölf Stunden war die alkoholische Lösung gesättigt. Mit den abgepressten Hülsen wiederholte er die Extraktion dreimal, bis die Auszüge nur mehr schwach rot gefärbt erschienen. Die konzentrierte, alkoholische Lösung wird hierauf mit Äther geschüttelt.

[1]) Dissertation Würzburg. 1902.

Das Ausschütteln ist verschiedene Male zu wiederholen. Die äther-alkoholhaltigen Flüssigkeiten werden dann zur Trockne gebracht. Der Farbstoff stellte dunkelrot glänzende, spröde, leicht pulverisierbare Massen dar; ist in Wasser und Äther unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Ätherweingeist, löst sich in verdünntem, wässerigen Alkali oder Ammoniak; ebenso in den Lösungen der Alkalicarbonate leicht mit braunroter Farbe.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2318 g Substanz ergaben: 0,514 g CO^2 und 0,134 g H^2O; entsprechend: 65,6 % C, 6,96 % H; ausserdem 2,93 % N.

II. 0,1495 g Substanz ergaben: 0,360 g CO^2 und 0,0945 g H^2O; entsprechend: 65,67 % C, 7,02 % H; ausserdem 2,80 % N.

Bei dem Versuche, den Farbstoff A mittels Bleifällung zu isolieren, erhielt Kober einen Farbstoff, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0,1437 g Substanz lieferte: 0,3065 g CO^2 und 0,0692 g H^2O; entsprechend: 58,17 % C, 5,35 % H; ausserdem 2,41 % N.

II. 0,148 g Substanz lieferte: 0,3155 g CO^2 und 0,0737 g H^2O; entsprechend: 58,13 % C, 5,47 % H; ausserdem 2,45 % N.

Es erwies sich dieser Körper als ein Gemisch des Farbstoffes A, mit dem im nachfolgenden zu beschreibenden Farbstoff B.

Kornradehülsen, die mit saurem Alkohol schon extrahiert waren, behandelte er mit sehr verdünntem Alkohol, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist. Er bekam eine tief dunkelbraune Flüssigkeit, die filtriert und vom Alkohol befreit, mit verdünnter Salzsäure versetzt, reichlich Farbstoff abschied. Die

Reinigung erfolgte durch wiederholte Behandlung mit Natronlauge, Fällen mit Salzsäure, Waschen mit verdünntem Alkohol, Äther und zum Schlusse mit schwach salzsaurem Wasser. Der trockene Farbstoff erwies sich als amorphe, ziegelrote Masse; löst sich leicht in Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Alkalicarbonat und — Hydroxyd. Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,2305 g Substanz lieferte: 0,4775 g CO^2 und 0,1035 g H^2O; entsprechend: 56,5% C, 4,99% H; ausserdem 2,96% N.

II. 0,1865 g Substanz lieferte: 0,3862 g CO^2 und 0,0847 g H^2O; entsprechend: 56,47% C, 5,04% H; ausserdem 3,02% N.

Das Resultat seiner Analysen, sowie das Verhalten des Agrostemma-Farbstoffes gegen verschiedene Lösungsmittel brachte Kober zu der Annahme, es in dem Farbstoff von Agrostemma mit einem Analogon des Mutterkornfarbstoffes zu tun zu haben.

Letzterer wurde bekanntlich von Dragendorff[1]) und Podwissotzky näher untersucht und schlugen genannte Forscher den hier kurz erwähnten Weg zu seiner Reindarstellung ein. Die beiden Autoren isolierten:

Sklererythrin;
Sklerojodin;
Skleroxanthin;
Sklerokristallin.

Zur Darstellung von Sklererythrin entzieht man dem gepulvertem Mutterkorn durch Äther das Fett und Cholesterin, durch Alkohol und Wasser die therapeutisch wirksamen Bestandteile, alsdann wird Sklererythrin durch mehrmalige Extraktion mit Weingeist, der 5% Salzsäure enthält, in Lösung

[1]) Dragendorff und Podwissotzky. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Bd. 6. p. 163.

gebracht. Der Alkoholauszug wird bei vermindertem Druck destilliert, der Rückstand mit etwas Wasser gemengt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Filtrieren der Ätherausschüttelung wird als Nebenprodukt Sklerojodin erhalten. Durch Eindampfen des Äthers auf ein kleines Volumen, Zusatz von Petroleumäther wird der Farbstoff zur Ausscheidung gebracht. Kober isoliert Sklererythrin nach eigener Methode auf folgende Weise: Mutterkorn wurde vorher mit Äther, Alkohol und Wasser behandelt, wie oben angegeben; ebenso mit saurem Alkohol extrahiert, die verdünnten alkoholischen Lösungen wurden durch Destillation vom Alkohol befreit und mit Äther versetzt. Sklererythrin geht sofort leicht in den Äther über unter Abscheidung von Sklerojodin.

Die ätherische Lösung versetzte er mit einer kalt gesättigten Natriumbicarbonatlösung. Schön violettfarben ging das Sklererythrin in die Natriumbicarbonatlösung über. Vom Äther getrennt und filtriert, konnte Sklererythrin mit verdünnter Salzsäure abgeschieden werden.

Kober erhielt vom Sklererythrin durch die Elementaranalyse folgende Resultate:

I. 0,1690 g Substanz gab 0,3805 g CO^2 und 0,080 g Wasser; entsprechend:
61,40 % C, 5,26 % H; ausserdem 1,37 % N.

II. 0,178 g Substanz gab 0,4105 g CO^2 und 0,0825 g H^2O; entsprechend:
61,51 % C, 5,15 % H; ausserdem 1,50 % N.

Bei der Darstellung von Sklerojodin, das Analogien mit dem Farbstoff B aufweisen soll, schloss sich Kober ganz den Vorschriften von Dragendorff und Podwissotzky an. Für Skleroxanthin und Sklerokristallin, zwei kristallinische Substanzen, könnte er keine Analoga in der Kornrade finden. In grösseren Mengen kann Sklerojodin aus den schon mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahierten Mutterkornrückständen

erhalten werden. Dieselben werden bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen, hierauf mit sehr verdünntem Alkohol, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist, warm extrahiert.

Diese Operation kann mit gutem Erfolge drei- bis viermal wiederholt werden. Die tief dunkelbraunen Lösungen werden durch Destillation vom Alkohol befreit, filtriert und mit Salzsäure gefällt, Dragendorff und Podwissotzky trockneten Sklerojodin bei 110° und verbrannten es im Sauerstoffstrome; sie erhielten:

64,88 % C, 5,75 % H; ausserdem 3,87 % N.

Die Reindarstellung des Farbstoffes von Agrostemma Githago wurde nach eigener Methode erreicht, wobei zunächst nochmals daran erinnert werden muss, dass absolut reiner Samen, frei von Mutterkorn und anderen Beimengungen verwendet wurde. Die ausgelesenen Kornradesamen wurden, wie schon vorher erwähnt, zuerst mittels Petroleumäther, und Alkohol vollständig von den Fettbestandteilen und toxischen Substanzen befreit. Zur Gewinnung der äusseren Samenhülsen, d. h. vollständigen Trennung von den anhaftenden Stärke- und Mehlpartikelchen, schlämmte ich zuerst die pulverförmige Substanz und hydrolisierte dann bei einem Druck von einer Atmosphäre im Papin'schen Dampfapparate bis zur gänzlichen Überführung der Stärke in lösliche Form; hierauf erhielt ich durch oftmaliges Auswaschen die reinen Samenhülsen. Nur allein auf diese wohl sehr zeitraubende Darstellungsweise ist es möglich ganz reine Samenhülsen zu erhalten. Wenn die Hydrolyse unterlassen wird, so werden dem Farbstoff stets geringe Mengen von dextrinartigen Körpern beigemischt sein, was auch durch meine Versuche festgestellt wurde. Zur Extraktion des Farbstoffes aus den Samenhülsen habe ich die bisher fast ausschliesslich an-

gewandte Methode mit säurehaltigem Alkohol, die auch mir nur eine ganz geringe Ausbeute lieferte, verlassen, und mich der alkalischen Extraktion zugewendet. Die besten Resultate erhielt ich mit einer 1 % wässerigen Natriumcarbonatlösung. Mit dieser kocht man die Hülsen einige Stunden, presst ab, und wiederholt die Extraktion bis die Droge vollständig erschöpft ist. Die Auszüge, welche eine dunkelrote Farbe besitzen, werden filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, wobei sich der Farbstoff in braunroten Flocken abscheidet. Diese werden mit warmen Wasser mehreremale behandelt, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, hierauf abfiltriert, auf Tonteller gesammelt, und im Schwefelsäure-Vacuumexsiccator getrocknet. Die Reinigung des Farbstoffes lässt sich am besten mit Äther durchführen, indem man den gepulverten Farbstoff damit einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, besonders wie in der Arbeit von Hermann Kober niedergelegt ist, war ich nicht im stande einen zweiten Farbstoff durch Mischungsverhältnisse von Äther und Alkohol auszuscheiden, und möchte ich hier an dieser Stelle konstatieren, dass der von Hermann Kober dargestellte Farbstoff, wie bereits oben erwähnt, durch dextrinartige Produkte verunreinigt war. Diese Produkte, welche ich ebenfalls bei einem Vorversuch erhielt, haben in der Farbe grosse Ähnlichkeit mit dem Farbstoff. Von grossem Interesse, hauptsächlich für die Erkennung der Farbstoffe des Mutterkorns und der Kornrade waren die Versuche, die ich mit der Methode von Hoffmann, modifiziert durch Hilger,[1]) anstellte, behufs Feststellung der prozentualen Verunreinigung von Mehl mit Kornradepulver bezw. Farbstoff. Hierbei machte ich Auszüge aus Mischungen von den niedrigsten bis zu den im Verkehr höchst möglichen

[1]) A. Hilger, Archiv für Pharmacie. 1885. p. 828.

Prozentsätzen. Eine Färbung des Äthers trat erst bei Mischungen von über 10 % Kornradefarbstoff ein, die aber durch Zusatz von Natriumbicarbonatlösung in keiner Weise eine Veränderung erfuhr. Mit dieser Tatsache ist auch die Behauptung von Burkhard Herrmann[1]) gerechtfertigt. Er schreibt, „dass die Aufnahme von Farbstoff durch Natrium bicarbonicum nur dem des Mutterkornes zukommt und dieser Prozess ein für allemal ein sicheres Kriterium für die Natur des Mutterkornfarbstoffes sei, während Wicken und Kornraden nur den Äther färben, aber nicht in Natriumbicarbonatlösung übergehen". Der gereinigte Farbstoff besitzt ein dunkelrotes, fast schwarzes Aussehen, ist spröde, lässt sich jedoch leicht pulvern, in Wasser vollkommen unlöslich, in Äther und Alkohol nur in geringer Menge löslich, löst er sich dagegen in verdünntem wässerigem Alkali oder Ammoniak, ebenso in den Lösungen der Alkalicarbonate leicht mit dunkelroter Farbe. Auf Platinblech erhitzt, verbrannte er vollständig, ebenso erwies er sich frei von Stickstoff.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben:

I. 0,2722 g Substanz lieferten: 0,3978 g CO^2 und 0,1263 g H^2O; entsprechend:
39,86 % C, 5,19 % H;

II. 0,2384 g Substanz lieferten: 0,3464 g CO^2 und 0,1024 g H^2O; entsprechend:
39,62 % C, 4,90 % H.

Einwirkung von Salpetersäure.

Der Farbstoff wurde mit konzentrierter und etwas rauchender Salpetersäure längere Zeit über auf dem Wasserbade stehen gelassen und mehrmals eingedampft. Der Rück-

[1]) Burkhard Herrmann, Untersuchungen über die kolorimetrische Bestimmung des Mutterkorns. Inaug.-Dissert. Würzburg. 1901.

stand war in Wasser beinahe völlig löslich und gab diese gelbe Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine schwache Oxalsäure-Reaktion mit Calciumchlorid. Ein anderer Teil der Lösung, die von auffallend bitterem Geschmacke war, gab mit einem Tropfen Kalilauge und etwas Cyankalilösung eine rote Färbung von pikraminsaurem Kali. Der Rest der gelben Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und zur Kristallisation beiseite gestellt. Die sich abscheidenden Kristalle wurden in Alkohol gelöst und mit Äther ausgeschüttelt und wiederum mit Cyankalilösung geprüft. Es entstand eine blutrote Färbung. Auch gelang es durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Kali die Abscheidung eines kristallisierten Salzes aus der gelben Lösung zu erhalten, das nach dem Trocknen auf dem Platinblech erhitzt, verpuffte: Erscheinungen, welche für die Bildung von Pikrinsäure sprechen.

Die Kalischmelze des Agrostemmafarbstoffes.

Etwa 5 g des Farbstoffes werden mit reinem Ätzkali unter Zugabe einiger Tropfen Wasser im Silbertiegel bis zum Schmelzen erhitzt und die Masse nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Es entstand eine klare, gelbgefärbte Lösung, welche mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gründlich mit Äther mehrere Male ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein brauner Rückstand, der mit Alkohol aufgenommen und am Rückflusskühler mit frisch gereinigter Tierkohle entfärbt wurde. Nach dem Filtrieren liess die alkoholische Lösung, mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, die dunkelgrüne Färbung des Brenzcatechin deutlich erkennen; mit Natriumbicarbonatlösung ging diese Färbung über Violett in Rot über. Mit Bleisalzlösung liess die wässerige Lösung des Ätherrückstandes der Kalischmelze einen weissen Niederschlag fallen, der sich nur schwierig löste und infolge der nur noch zur Verfügung

stehenden Farbstoffmenge zu gering war, um daraus das Dioxyphenol, wie weiter oben beim Sapotoxin erwähnt, gewinnen zu können. Trotzdem sprechen die beiden erwähnten Tatsachen dafür, dass der Farbstoff bei der energischen Einwirkung des Kalihydroxyd ein Phenol abspaltet. Die wässerige Lösung der Kalischmelze gab mit Chlorcalciumlösung einen weissen Niederschlag, welcher in Mineralsäuren leicht, in Essigsäure unlöslich war, desgleichen schieden sich aus der wässerigen Lösung mittels festen Chlorcalciums kleine Öltröpfchen ab, welche Reaktionen im Verein mit dem penetranten Geruch auf die Gegenwart von flüchtigen Fettsäuren, Propionsäure oder Buttersäure, schliessen liessen, da gleichzeitig der charakteristische Geruch dieser Säuren auftrat.

Die Versuche, zur chemischen Charakteristik weitere Beiträge zu liefern, wurden durch die geringe Ausbeute bei der Darstellung des Farbstoffes gestört. Es war nicht möglich, Acetylgruppen in den Farbstoff einzuführen.

Die im Vorstehenden erwähnten Resultate erlauben es wohl, in einen Vergleich des Mutterkornfarbstoffes mit dem der Kornrade einzutreten und darf da wohl die Behauptung aufgestellt werden, dass die beiden trotz ihrer scheinbaren äusseren Ähnlichkeit doch einen grundverschiedenen Charakter besitzen. Denn unter der Voraussetzung, dass Dragendorff und Podwissotzkys Forschungen zu Recht bestünden — beide Forscher erwähnen, dass es ihnen wegen allzu geringer Ausbeute unmöglich gewesen wäre, Elementaranalysen anzufertigen — zeigt die Gegenwart von vier Farbstoffen im Mutterkorn eine fundamentale Abweichung von dem einen Farbstoff von Agrostemma an. Zwar hat Hermann Kober auch in den Kornraden das Auftreten von zwei Farbstoffen nebeneinander nachgewiesen, doch habe ich, wie schon oben bei der Untersuchung des Farbstoffes erwähnt ist, gefunden, dass sich für diese Behauptung keine stichhaltigen Beweise

erbringen lassen. Kober hat weiter nach der Methode von Dragendorff aus dem Mutterkorn, das Sklererythrin, den einen von demselben erwähnten Farbstoff hergestellt, doch führt er an, dass es ihm an Rohprodukt gefehlt habe, um das Sklererythrin direkt nach Dragendorffs Vorschrift in solcher Menge zu isolieren, um damit Analysen anstellen zu können. Er gewinnt das Sklererythrin, mit dem er Analysen anstellt, nach eigener Methode durch Überführen in Natriumbicarbonatlösung, glaubt aber, nur auf das gleiche Aussehen und gleiche Farbe gestützt, annehmen zu können, dass beide Körper identisch wären. Auf die Richtigkeit dieser Behauptung näher einzugehen, liegt nicht im Rahmen vorliegender Arbeit und möge dies einer späteren Untersuchung vorbehalten sein.

Kober erhielt bei der Analyse seines Sklererythrin folgende Resultate:

Zum Vergleiche mögen die vom Kornradefarbstoff daneben gesetzt werden.

I. Sklererythrin	I. Kornradefarbstoff
61,4 % C	39,86 % C
5,26 % H	5,19 % H
1,37 % N	
II.	II.
69,51 % C	39,62 % C
5,15 % H	4,90 % H
1,50 % N	

Bei Betrachtung dieser Zahlen fällt vor allem in die Augen der Gehalt an Stickstoff, der dem Mutterkornfarbstoff eigen sein soll. Zwar hat Kober auch in den von ihm erhaltenen Kornradefarbstoffen gegen 3 % Stickstoff erhalten, dessen Gegenwart ich aber mittels der bekannten Reaktionen nicht nachweisen konnte. Zeigen auf der anderen Seite auch

unsere beiden Farbstoffe durch ihre Unlöslichkeit im Wasser, ihre dunkelrote bis schwarze Farbe und ihre Löslichkeit in Alkali — eine Eigenschaft, welche, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, den meisten Pflanzenfarbstoffen infolge ihres sauren phenolartigen Charakters zukommt — manch' Analogie, so deutet doch auch wiederum die Unlöslichkeit des Kornradefarbstoffes in Alkohol und das Verhalten desselben bei der Vogel-Hilger'schen Reaktion die Verschiedenartigkeit seines Charakters an. Die Verschiedenheit der Resultate Kobers mit den meinigen, ist unstreitig auf die Tatsache zurückzuführen, dass das Material, welches Kober verarbeitete, nicht rein war und Mutterkorn enthielt. Die Ergebnisse über Studien des Farbstoffes lassen sich in folgenden Tatsachen zusammenfassen.

1. Zwischen dem Farbstoff des Mutterkorn und der Kornrade besteht kein Zusammenhang.

2. Der Agrostemmafarbstoff ist frei von Stickstoff.

3. Die Einwirkung von Salpetersäure liefert Pikrinsäure neben geringen Mengen Oxalsäure, die von schmelzenden Alkali Brenzcatechin, neben Propion und Buttersäure.

4. Der Farbstoff von Agrostemma Githago zeigte die Hoffmann-Hilger'sche Reaktion des Mutterkornes nicht.

Der Petroleumätherauszug.

Der Petroleumätherauszug der Kornradesamen (siehe Darstellung des Sapotoxin) wurde durch Destillation vom Petroleumäther befreit. Es hinterblieb ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, fettes Öl von gelbbrauner Farbe, klarem Aussehen und ohne charakteristischen Geruch. Dasselbe ist bis zu 8% in der Droge enthalten und zeigt eine Jodzahl von 138.7. Bei der näheren Untersuchung des Öles wurde zunächst festgestellt, ob Cholesterine dem Fette beigemengt sind.

Das Phytosterin.

100,0 g Öl wurden mit einer 5%igen alkoholischen Natronlauge auf dem Wasserbade mehreremale eingedampft, bis eine Probe des Reaktionsgemisches vollkommen verseift war, d. h. sich in Wasser klar löste. Zur Entfernung des überschüssigen zugesetzten Ätznatron wurde dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonat übergeführt, die alkoholische Seifenlösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die letzten Spuren von Alkohol durch einen kräftigen Luftstrom verjagt und die Seife bei 100° völlig getrocknet. Die Ausbeute betrug 130 g Seife. Die gewonnene Seife wurde fein gepulvert, mit genügenden Mengen reiner Kieselsäure gemischt und im Soxhletapparat extrahiert. Als Extraktionsmittel diente Petroleumäther, der durch metallisches Natrium vollständig wasserfrei gemacht war, da die geringsten Spuren Wasser auch eine Lösung der Seife bewirken und dadurch die Reinheit des Auszuges beeinträchtigen. Die erhaltenen Auszüge wurden mit einander vereinigt. Das in der konzentrierten Petroleumätherlösung schon teilweise in der Kälte ausgeschiedene Phytosterin wurde ganz zur Trockne gebracht und durch folgende Reaktionen identifiziert. Die Kristalle wurden auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure rötlich gefärbt.

Zweitens wurde die Liebermann-Buchard'sche Reaktion angestellt. Ein Teil der Substanz wurde in so viel Eisessig gelöst, dass in der Kälte keine Ausscheidung erfolgte, dann tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit rötlich, dann trat Blaufärbung, zuletzt Grünfärbung ein. Zur weiteren Bestätigung erfolgte die Hesse-Salkowski'sche Reaktion, wobei ein kleiner Teil des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, rosarote Färbung ergab; bei grösseren Mengen trat gelbrote Färbung und die charakteristische grüne Fluorescenz auf; beim Schütteln dieser Lösung mit Chloroform nahm letzteres Rotfärbung an.

Das Phytosterin wurde mehrmals aus heissem Alkohol umkristallisiert und ergab einen Schmelzpunkt von 188°. Da der Schmelzpunkt der meisten Phytosterine, $C_{26}H_{44}O$, erfahrungsgemäss bei 144—146° liegt, so lag die Möglichkeit nahe, dass das hier gefundene Phytosterin entweder ein isomeres des gewöhnlichen ist, oder als mehrwertiger Alkohol auftritt; so haben schon Wirth und Kirchner[1]) im Farbstoff der Calendula officinalis ein Phytosterin mit zwei Hydroxylgruppen vom Schmelzpunkt 230° und C. Ehrings[2]) im Farbstoff von Lycopersicum ebenfalls ein zweiwertiges Phytosterin vom Schmelzpunkt 245° gefunden. Das Phytosterin war eine reinweisse Masse, welche aus dünnen, fettglänzenden, kristallinischen Blättchen bestand. Es löste sich leicht in heissem Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol.

Die Elementaranalyse des Phytosterin ergab folgende Resultate:

I. 0,1644 g Substanz lieferten: 0,4816 g CO^2 und 0,1692 g H^2O; entsprechend: 79,90% C, 11,49% H, 8,61% O.

II. 0,1242 g Substanz lieferten: 0,3644 g CO^2 und 0,1288 g H^2O; entsprechend: 80,02% C, 11,60% H, 8,38% O.

Diese Werte entsprechen einer Formel: $C_{26}H_{41}O_2$.

Dieselbe verlangt:

berechnet:	gefunden:
C = 80,34%	C = 79,90%, 80,02%
H = 11,42%	H = 11,49%, 11,60%
O = 8,24%	O = 8,61%, 8,38%.

Acetylierung des Phytosterin.

Zur Entscheidung der Frage, ob wir es bei dem Phytosterind er Kornrade mit einem ein- oder mehrwertigen

[1]) Hoppe Seyler. Physiologische Chemie. p. 81.

[2]) Dissertation Erlangen. 1892.

Alkohol zu tun haben, versuchten wir durch Salzbildung einen Einblick in das Molekül desselben zu gewinnen. Es gelang mir, ein beständiges Acetat von der Formel $C_{30}H_{48}O_4$ zu erhalten, welches ich aus seiner Lösung in Pyridin nach der beim Sapogenin beschriebenen Methode gewann. Das durch Wasser gefällte Produkt wurde nach dem Auswaschen in Eisessig gelöst, und das Filtrat unter Umrühren wieder in viel Wasser eingegossen. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich der grösste Teil der Acetylverbindung in kristallinischem Zustande ausgeschieden, welche nach dem Abfiltrieren und Trocknen im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.

I. 0,1334 g Substanz lieferten: 0,3704 g CO^2 und 0,1242 g H^2O; entsprechend: 76,46% C, 10,41% H, 13,13% O.

II. 0,1440 g Substanz lieferten: 0,4040 g CO^2 und 0,1334 g H^2O; entsprechend: 76,52% C, 10,36% H, 13,12% O.

Ferner ergaben 0,1580 g Substanz zur Acetylbestimmung, wie oben behandelt, ein Destillat, welches 6,6 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge zur Neustralisation verbrauchte, was einem Gehalt von 17,96% Acetyl entspricht.

Ausserdem verbrauchten 0,1226 g Substanz 5,1 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, entsprechend 17,89% Acetyl.

Die Formel $C_{26}H_{42}O_2$ $(CH^3CO)^2$ verlangt: 76,21% C, 10,24% H und 18,22% Acetyl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,21%	C = 76,46%, 76,52%
H = 10,24%	H = 10,41%, 10,36%
O = 13,55%	O = 13,13%, 13,12%
Acetyl = 18,22%	Acetyl = 17,96%, 17,89%.

Es sind also im Phytosterin zwei durch Acetyl vertretbare Hydroxylgruppen enthalten, und kann ich dasselbe als zweiwertigen Alkohol ansprechen. Die Acetylverbindung

zeigte dieselben Reaktionen und Eigenschaften wie das reine Phytosterin.

Fettes Öl.

Die vom Phytosterin gänzlich befreite gelöste Kaliseife wurde in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich die Fettsäuren als gelbes Öl wieder abschieden. Durch Schütteln mit lauwarmem Wasser bis zur neutralen Reaktion wurde dasselbe von der Schwefelsäure befreit und durch längeres Erwärmen die letzten Anteile des Wassers entfernt. Die aus dem Fett ausgeschiedenen Säuren wurden nach bekannter Methode untersucht. Es zeigte sich, dass das fette Öl nur aus vorwiegend Ölsäureglycerinester bestand. Das aus dem Bleioleat dargestellte Baryumsalz zeigte folgende Zusammensetzung. 0,1890 g Substanz wurden verascht, der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und als $BaSO^4$ gewogen.

Es wurden 0,0628 g $BaSO^4$ gefunden, entsprechend: 0,037 g Ba = 19,59% Ba.

Ausserdem ergaben; 0,2426 g Substanz = 0,0802 g $BaSO^4$ = 0,0472 g Ba oder 19,46% Baryum.

Berechnet wurden für ölsaures Baryum 19,64% Ba.

Die Reinigung und Trennung der übrigen Fettsäuren geschah mittels fraktionierter Fällung. Da die erhaltenen Werte infolge ihrer schwankenden Zusammensetzung für die vorliegenden Fettsäuren zu wenig charakteristisch waren, war es notwendig, die Fällungen zu wiederholen, wobei diejenigen Fraktionen, welche annähernd gleiche Werte besassen, miteinander vereinigt wurden. Der Schmelzpunkt, der aus den Baryumsalzen abgeschiedenen Fettsäuren lag zwischen 44°—70° und liess mithin auf Fettsäuren von 12—18 Kohlenstoffatomen schliessen. Der Barytgehalt der erhaltenen fettsauren Salze war für Fraktion I

a) 0,1846 g Baryumsalz = 0,0798 g Ba SO^4 = 0,0469 g Ba = 25,44 %,

b) 0,1608 g Baryumsalz = 0,0684 g Ba SO^4 = 0,0402 g Ba = 25,04 %,

für Fraktion II

a) 0,1590 g Baryumsalz = 0,058 g Ba SO^4 = 0,0341 g Ba = 21,47 %,

b) 0,1964 g Baryumsalz = 0,072 g Ba SO^4 = 0,0423 g Ba = 21,58 %,

für Fraktion III

a) 0,1446 g Baryumsalz = 0,0494 g Ba SO^4 = 0,029 g Ba = 20,12 %,

b) 0,2182 g Baryumsalz = 0,075 g Ba SO^4 = 0,0441 g Ba = 20,24 %.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der freien Fettsäuren war für Fraktion I 44,5°, für II 60°, für III 67°.

Es lagen mithin Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure vor.

Laurinsäure, C_{12} H_{24} O_2, verlangt: 25,65 % Ba, Schmelzpunkt = 43,5°,

Palmitinsäure, C_{16} H_{32} O_2, verlangt: 21,21 % Ba, Schmelzpunkt = 62,0°,

Stearinsäure, C_{18} H_{36} O_2, verlangt: 19,52 % Ba, Schmelzpunkt = 69,2°.

In der von Fettsäuren befreiten Seifenlauge wurde das Glycerin durch die charakteristische Akrolein-Reaktion nachgewiesen. Ebenso wurde auch die Identitätsreaktion mit Cu SO^4 und Kalilauge erhalten.

Das in dem Petroleumätherauszug erhaltene Fett der Kornrade besteht also im wesentlichen aus den Glycerinestern der Ölsäure, Laurin-, Palmitin- und Stearinsäure.

Herr Geheimrat Professor Dr. Filehne in Breslau hatte die Güte, das von mir dargestellte Sapotoxin zu prüfen und hat keine toxischen Wirkungen beobachten können.

Aus den Resultaten der im Vorstehenden beschriebenen Experimentalstudien lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Das aus der Kornrade von mir dargestellte Sapotoxin ist stickstoffrei; zeigt keine toxischen Eigenschaften darf deshalb auch nicht als Sapotoxin bezeichnet werden. Dasselbe spaltet sich bei der Hydrolyse in einen Spaltungskörper, Sapogenin und Dextrose.
2. Die Molekularformel dieses Saponins darf festgestellt werden zu $C_{17} H_{28} O_{10}$, für das Sapogenin: $C_{10} H_{20} O_2$.
3. Durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd lässt sich Brenzcatechin abspalten.
4. Das Fett der Kornradesamen (ca. 8%) bestand vorwiegend aus Ölsäureglycerinester, dem in geringer Menge die Glycerinester der Laurin-, Palmitin- und Stearinsäure beigemengt waren.
5. Das Phytosterin, dem Fett beigemengt, besitzt den Schmelzpunkt 188° und darf als zweiatomiger Alkohol betrachtet werden.
6. In dem Sapogenin lassen sich zwei Hydroxylgruppen durch den Acetyl- oder Benzoylrest ersetzen.
7. Zwischen dem Farbstoff des Mutterkorns und der Kornrade besteht kein Zusammenhang.
8. Der Kornradefarbstoff ist frei von Stickstoff, liefert mit Salpetersäure Pikrinsäure und geringe Mengen von Oxalsäure, sowie bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd, Brenzcatechin neben geringen Mengen von Propion- und Buttersäure.

9. Der Kornradefarbstoff, welcher von mir isoliert wurde, zeigte die typische Mutterkornreaktion nicht (Hoffmann-Hilger'sche Reaktion), weshalb auch die Gegenwart von Kornraden in Mehlsorten des Handels beim Nachweis des Mutterkorns im Mehle einen Einfluss durchaus nicht ausüben kann.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität.

Lebenslauf.

Am 12. Mai 1876 wurde ich, Karl Saenger, zu München geboren als Sohn des Architekten und kgl. Reallehrers an der Kgl. Industrieschule, Konrad Saenger und dessen Gattin Marie, geb. Wiedmann. Nach dem Besuche des Kgl. Wilhelmsgymnasiums zu München trat ich daselbst am 5. September 1893 als Inzipient in die Kgl. Leib- und Hofapotheke ein, und bestand am 22. September 1896 das pharmazeutische Incipientenexamen. Hierauf konditionierte ich in Paris, Nyon, Hamburg, München. Wintersemester 1899/1900 bezog ich die Ludwig-Maximilians-Universität in München, machte am 26. April 1901 mein pharmazeutisches Staatsexamen, am 24. Januar 1902 die Verbandsprüfung, und bestand am 22. Februar 1904 das Examen rigorosum.